

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q79405

YOSHIZAWA, Yoshihito

Appln. No.: 10/756,462

Group Art Unit: NOT YET ASSIGNED

Confirmation No.: NOT YET ASSIGNED

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: January 14, 2004

For: LOW CORE LOSS MAGNETIC ALLOY WITH HIGH SATURATION MAGNETIC  
FLUX DENSITY AND MAGNETIC PARTS MADE OF THE SAME

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Peter D. Olexy  
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-009291

Date: February 18, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    1 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 0 9 2 9 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 0 9 2 9 1 ]

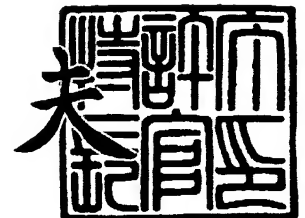
出      願      人                      日 立 金 属 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 JK02089

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内

【氏名】 吉沢 克仁

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高飽和磁束密度低損失磁性合金ならびにそれを用いた磁性部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a)_{100-y-c}\text{M}'_y\text{X}'_c$  (原子%) で表され、式中、 $\text{M}'$  は  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$  および  $\text{W}$  から選ばれた少なくとも一種の元素、 $\text{X}'$  は  $\text{Si}$  および  $\text{B}$  を示し、かつ  $\text{Si}$  含有量 (原子%) は  $\text{B}$  含有量 (原子%) よりも少なく、 $a$ ,  $y$  および  $c$  はそれぞれ  $0.2 < a < 0.6$ ,  $5 \leq y \leq 15$ ,  $2 \leq c \leq 15$  を満足し、かつ  $7 \leq y + c \leq 20$  を満足する組成であり、組織の一部または全部が粒径  $50 \text{ nm}$  以下の結晶粒からなり、飽和磁束密度  $B_s$  が  $1.65 \text{ T}$  以上、 $80^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ kHz}$ ,  $0.2 \text{ T}$  における単位体積当たりの磁心損失  $P_{cm}$  が  $15 \text{ W/kg}$  以下であることを特徴とする高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項2】 磁界中で熱処理されており、角形比  $B_r/B_s^{-1}$  が  $10\%$  以下であることを特徴とする請求項1に記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項3】  $\text{B}$  含有量が  $4$  原子%以上  $12$  原子%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項4】  $\text{Si}$  含有量が  $0.01$  原子%以上  $5$  原子%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項5】 アモルファス相が一部に存在することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項6】 粒径  $50 \text{ nm}$  以下の結晶粒の少なくとも一部または全部が体心立方構造の結晶粒であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項7】 規則格子が存在することを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項8】  $0.3 \leq a \leq 0.55$  であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項9】  $\text{Fe}$  と  $\text{Co}$  の総量の  $5$  原子%以下を  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$  から選ばれた

少なくとも一種の元素で置換したことを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項10】  $M'$  の一部を  $Ni, Cr, Mn, Sn, Zn, In, Ag, Sc$ 、白金族元素、 $Mg, Ca, Sr, Y$ 、希土類元素、 $N, O$  および  $S$  から選ばれた少なくとも一種の元素で置換したことを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項11】  $X'$  の一部を  $C, Ge, Ga, Al$  および  $P$  から選ばれた少なくとも一種の元素で置換したことを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金。

【請求項12】 請求項1乃至請求項11のいずれかに記載の高飽和磁束密度低損失磁性合金から構成されていることを特徴とする磁性部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大電流用の各種リアクトル、アクティブフィルタ用チョークコイル、平滑チョークコイル、各種トランス、コモンモードチョークコイルや電磁シールドなどのノイズ対策部品、レーザ電源、加速器用パルスパワー磁性部品、モータ、発電機等に用いられる高飽和磁束密度で特に低い磁心損失を示す高飽和磁束密度低損失磁性合金およびそれを用いた高性能磁性部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

大電流用の各種リアクトル、アクティブフィルタ用チョークコイル、平滑チョークコイル、各種トランス、電磁シールド材料などのノイズ対策部品、レーザ電源、加速器用パルスパワー磁性部品等に用いられる軟磁性材料としては珪素鋼、フェライト、アモルファス合金や  $Fe$  基ナノ結晶合金材料等が知られている。フェライト材料は飽和磁束密度が低く、温度特性が悪い問題があり、動作磁束密度が大きいハイパワーの用途にはフェライトが磁氣的に飽和しやすく不向きである。珪素鋼板は、材料が安価で磁束密度が高いが、高周波の用途に対しては磁心損失が大きいという問題がある。 $Fe$  基アモルファス合金は、磁歪が大きく応力に

より特性が劣化する問題や、可聴周波数帯の電流が重畳するような用途では騒音  
が大きいという問題がある。一方、C o 基アモルファス合金は、飽和磁束密度が  
実用的な材料では 1 T 以下と低く、熱的に不安定である問題がある。このため  
、ハイパワーの用途に使用した場合、部品が大きくなる問題や経時変化のために  
磁心損失が増加する問題がある。

### 【0003】

F e 基ナノ結晶合金は優れた軟磁気特性を示すため、コモンモードチョークコ  
イル、高周波トランス、パルストランス等の磁心に使用されている。代表的組成  
系は特許文献 1 や特許文献 2 に記載の F e - C u - ( N b , T i , Z r , H f ,  
M o , W , T a ) - S i - B 系合金や F e - C u - ( N b , T i , Z r , H f , M  
o , W , T a ) - B 系合金等が知られている。これらの F e 基ナノ結晶合金は、  
通常液相や気相から急冷し非晶質合金とした後、これを熱処理により微結晶化す  
ることにより作製されている。液相から急冷する方法としては単ロール法、双ロ  
ール法、遠心急冷法、回転液中紡糸法、アトマイズ法やキャビテーション法等が  
知られている。また、気相から急冷する方法としては、スパッタ法、蒸着法、イ  
オンプレーティング法等が知られている。F e 基ナノ結晶合金はこれらの方法に  
より作製した非晶質合金を微結晶化したもので、非晶質合金にみられるような熱  
的不安定性がほとんどなく、F e 系アモルファス合金と同程度の高い飽和磁束密  
度と低磁歪で優れた軟磁気特性を示すことが知られている。更にナノ結晶合金は  
経時変化が小さく、温度特性にも優れていることが知られている。

また、これらの F e 基ナノ結晶合金に C o を添加することも検討されており、  
特許文献 3 などに、良好な C o 量比の範囲は 0.2 以下と記載されている。

さらに、C o 基のナノ結晶合金としては、特許文献 4 に記載の合金が知られて  
いるが、高い磁束密度をこれらの合金において実現するのは困難である。

### 【0004】

#### 【特許文献 1】

特公平 4-4393 号公報

#### 【特許文献 2】

特開平 1-242755 号公報

## 【特許文献3】

特開平9-20965号公報

## 【特許文献4】

特開平3-249151号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

Fe基ナノ結晶軟磁性合金は、ほぼ同一の飽和磁束密度の従来材料と比較した場合、透磁率が高く、磁心損失も低く軟磁気特性が優れている。しかし、代表的なナノ結晶軟磁性合金であるFeCuNbSiB系合金では飽和磁束密度が1.65Tを超えて低磁心損失を実現することは困難である。また、Coを添加しても飽和磁束密度の著しい上昇は認められない。

一方、FeZrB系やFeNbB系合金において飽和磁束密度を1.65T以上に高めた材料は形成能が低下してしまい、大量に材料を製造することは困難である。また、磁心損失が温度上昇に伴って急激に増加してしまい温度特性が悪いという欠点を有している。Coを添加すると温度特性が劣るという欠点は解消され、飽和磁束密度が高いという特徴は有しているものの、無磁界中で熱処理されたこれらの合金は、Co無添加のFe基材料に比べると著しく磁心損失が大きい問題がある。このため、前述の各種磁性部品に使用するのは困難である。また、これらの合金はノズルとの反応性が高く、大量に材料を製造する場合にノズル寿命の点で問題がある。したがって、高飽和磁束密度でかつ低磁心損失かつ製造時に製造がより容易な材料の出現が強く望まれている。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するために本発明者らは、鋭意検討の結果、

一般式： $(Fe_{1-a}Co_a)_{100-y-c}M'_yX'_c$ （原子％）で表され、式中、V, Ti, Zr, Nb, Mo, Hf, TaおよびWから選ばれた少なくとも一種の元素、X'はSiおよびBを示し、かつSi含有量（原子％）はB含有量（原子％）よりも少なく、 $a, y$ および $c$ はそれぞれ $0.25 < a < 0.6$ 、 $5 \leq y \leq 15$ 、 $2 \leq c \leq 15$ を満足し、かつ $7 \leq y + c \leq 20$ を満足する組成

であり、組織の一部または全部が粒径 50 nm 以下の結晶粒からなる合金が、1.65 T を超えるような高飽和磁束密度でも、80℃, 20 kHz, 0.2 T における単位重量当たりの磁心損失  $P_{cm}$  が 15 W/kg 以下の低磁心損失特性を示すことを見出し本発明に想到した。

#### 【0007】

本発明合金は、前記組成の溶湯を単ロール法等の超急冷法により急冷し、一旦アモルファス合金を作製後、これを加工し結晶化温度以上に昇温して熱処理を行い平均粒径 50 nm 以下の微結晶を形成することにより作製する。熱処理前のアモルファス合金は結晶相を含まない方が望ましいが一部に結晶相を含んでも良い。単ロール法などの超急冷法は活性な金属を含まない場合は大気中で行うことが可能であるが、活性な金属を含む場合は Ar, He などの不活性ガス中あるいは減圧中で行う。また、窒素ガス、一酸化炭素あるいは二酸化炭素ガスを含む雰囲気中で製造する場合もある。熱処理は通常はアルゴンガス、窒素ガス、ヘリウム等の不活性ガス中あるいは真空中で行う。熱処理期間の少なくとも一部の期間合金が飽和するのに十分な強さの磁界を印加して磁界中熱処理を行い、誘導磁気異方性を付与する。合金磁心の形状にも依存するが一般には薄帯の幅方向(巻磁心の場合は磁心の高さ方向)に  $8 \text{ kA m}^{-1}$  以上の磁界を印加する。印加する磁界は、直流、交流、繰り返しのパルス磁界のいずれを用いても良い。磁界は 200℃以上の温度領域で通常 20 分以上印加する。昇温中、一定温度に保持中および冷却中も印加した方が、磁心損失が低くかつ角形比も小さくなり、より好ましい結果が得られる。角形比  $B_r/B_s - 1$  が 10% 以下に調整した場合に特に低い磁心損失が得られ、応用上も好ましい結果が得られる。これに対して、無磁界で熱処理し、磁界中熱処理を適用しない場合は、磁心損失が著しく劣化する。

#### 【0008】

熱処理は通常露点が -30℃以下の不活性ガス雰囲気中に行うことが望ましく、露点が -60℃以下の不活性ガス雰囲気中で熱処理を行うと、ばらつきが小さくより好ましい結果が得られる。熱処理の際の最高到達温度は結晶化温度以上であり、通常 450℃から 700℃の範囲である。一定温度に保持する熱処理パターンの場合は、一定温度での保持時間は通常は量産性の観点から 24 時間以下で



あり、好ましくは4時間以下である。熱処理の際の平均昇温速度は好ましくは $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、より好ましくは $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、平均冷却速度は好ましくは $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、より好ましくは $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であり、この範囲で特に低磁心損失の合金が得られる。熱処理は1段ではなく多段の熱処理や複数回の熱処理を行うこともできる。更に、合金に直流、交流あるいはパルス電流を流して合金を発熱させ熱処理することもできる。

以上のようなプロセスを経て製造された本発明合金は、飽和磁束密度 $B_s$ が $1.65\text{ T}$ 以上、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ kHz}$ 、 $0.2\text{ T}$ における単位重量当たりの磁心損失 $P_{cm}$ が $15\text{ W/kg}$ 以下の特性を容易に実現することができる。

#### 【0009】

本発明において、 $\text{Co}$ 量比 $a$ は $0.2 < a < 0.6$ である必要がある。 $a$ が $0.2$ 以下では低損失な状態で $1.65\text{ T}$ 以上の高い飽和磁束密度を得ることが困難なため好ましくなく、 $a$ が $0.6$ 以上では飽和磁束密度の低下や磁心損失の急激な増加が起こるため好ましくない。特に好ましい $\text{Co}$ 量比 $a$ の範囲は $0.3 \leq a \leq 0.55$ である。この範囲で特に飽和磁束密度が $1.7\text{ T}$ 以上で室温よりも高い使用温度で低磁心損失の合金が得られるため実用上好ましい。

#### 【0010】

$M'$  および  $X'$  はアモルファス形成を促進する元素である。 $M'$  は  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$  および  $\text{W}$  から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $M'$  量  $y$  は  $5 \leq y \leq 15$ 、 $X'$  量  $c$  は  $2 \leq c \leq 15$  の範囲であり、かつ  $7 \leq y + c \leq 20$  である。 $y$  が  $5$  原子%未満では熱処理後に微細な結晶粒組織が得られず、磁心損失が著しく増加し好ましくない。 $y$  が  $15$  原子%を超えると飽和磁束密度の著しい低下や磁心損失の増加があり好ましくない。 $X'$  は  $\text{Si}$  および  $\text{B}$  である。また、 $y + c$  が  $20$  原子%を超えると飽和磁束密度が低下し好ましくなく、 $7$  原子%未満では磁心損失の著しい増加を招き好ましくない。 $\text{Si}$  含有量（原子%）は  $\text{B}$  含有量（原子%）よりも少ない必要がある。これは  $\text{Si}$  量が  $\text{B}$  量含有量を超えると  $\text{Co}$  添加に伴う飽和磁束密度の増加の効果が顕著でなくなり、高飽和磁束密度で低磁心損失の特性を得ることが困難となるためである。 $X'$  量  $c$

が2原子%未満では熱処理後の結晶粒が微細化されにくく好ましくなく、cが15原子%を越えると飽和磁束密度の低下を招くため好ましくない。特にB含有量が4原子%以上12原子%以下の場合磁心損失が低く好ましい。また、Siを0.01at%以上含む合金の場合ノズルとの反応を抑制し、表面に粗大な結晶が形成するのを抑制できるため、製造がし易く磁心損失も低減できるためより好ましい結果が得られる。Si含有量が0.01原子%以上5原子%以下である場合、Co添加による飽和磁束密度上昇効果が大きく、かつノズルとの反応性も改善される量産性が向上し、高飽和磁束密度低磁心損失特性を示すため特に好ましい結果を得ることができる。

平均粒径50nm以下の結晶粒の残部にアモルファス相が存在した方が高い抵抗率を実現でき、結晶粒が微細になり磁心損失も低減されるためより好ましい結果が得られる。

#### 【0011】

本発明合金は必要に応じてSiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の粉末あるいは膜で合金薄帯表面を被覆する、化成処理により表面処理し絶縁層を形成する、アノード酸化処理により表面に酸化物絶縁層を形成し層間絶縁を行う等の処理を行うとより好ましい結果が得られる。これは特に層間を渡る高周波における渦電流の影響を低減し、高周波における磁心損失を改善する効果があるためである。この効果は表面状態が良好でかつ広幅の薄帯から構成された磁心に使用した場合に特に著しい。更に、本発明合金から磁心を作製する際に必要に応じて含浸やコーティング等を行うことも可能である。本発明合金は高周波の用途特にパルス状電流が流れるような応用に最も性能を発揮するが、センサや低周波の磁性部品の用途にも使用可能である。特に、磁気飽和が問題となる用途に優れた特性を発揮でき、ハイパワーのパワーエレクトロニクスの用途に特に適する。

使用時に磁化する方向とほぼ垂直な方向に磁界を印加しながら熱処理した本発明合金は、従来の高飽和磁束密度の材料よりも低い磁心損失が得られる。更に本発明合金は薄膜や粉末でも優れた特性を得ることができる。

#### 【0012】

本発明においてCo、Feの総量の5原子%以下をCu、Auから選ばれた少

なくとも一種の元素で置換しても良い。Cu, Auを置換することにより結晶粒がより均一微細化され磁心損失がより減少する。特に好ましい置換量は0.1原子%以上3原子%以下であり、この範囲で製造が容易で特に低い磁心損失が得られる。

本発明合金においてCoの一部をNiで置換しても良い。Niを置換することにより、耐食性の改善や誘導磁気異方性を調整することができる。

また、本発明合金において、M'の一部をCr, Mn, Sn, Zn, In, Ag, Sc, 白金属元素, Mg, Ca, Sr, Y, 希土類元素, N, OおよびSから選ばれた少なくとも一種の元素で置換しても良い。M'の一部をCr, Mn, Sn, Zn, In, Ag, Sc, 白金属元素, Mg, Ca, Sr, Y, 希土類元素, N, OおよびSから選ばれた少なくとも一種の元素で置換することにより、耐食性を改善する、抵抗率を高める、磁気特性を調整する等の効果が得られる。

また、X'の一部をC, Ge, Ga, AlおよびPから選ばれた少なくとも一種の元素で置換しても良い。X'の一部をC, Ge, Ga, AlおよびPから選ばれた少なくとも一種の元素で置換は、磁歪を調整する、結晶粒を微細化する等の効果がある。

### 【0013】

本発明合金の少なくとも一部または全部には平均粒径50nm以下の結晶粒が形成している。前記結晶粒は組織の30%以上の割合であることが望ましく、より好ましくは50%以上、特に好ましくは60%以上である。特に望ましい平均結晶粒径は2nmから30nmであり、この範囲において特に低い磁心損失が得られる。

前述の本発明合金中に形成する結晶粒は主にFeCoを主体とする体心立方構造(bcc)の結晶相であり、Si, B, Al, GeやZr等を固溶しても良い。また、規則格子を含んでも良い。a=0.5付近で規則格子が形成し易い。この付近の組成で特に磁心損失が低減する。前記結晶相以外の残部は主にアモルファス相であるが、実質的に結晶相だけからなる合金も本発明に含まれる。CuやAuを含む合金の場合は、一部にCuやAuを含む面心立方構造の相(fcc相)も存在する場合がある。

また、アモルファス相が結晶粒の周囲に存在する場合、抵抗率が高くなり、結晶粒成長の抑制により、結晶粒が微細化されており軟磁気特性が改善されるためより好ましい結果が得られる。

本発明合金において化合物相が存在しない場合により低い磁心損失を示すが化合物相を一部に含んでも良い。

#### 【0014】

もう一つの本発明は、前記高飽和磁束密度低損失磁性合金から構成されていることを特徴とする磁性部品である。前記本発明合金により磁性部品を構成することにより、アノードリアクトルなどの大電流用の各種リアクトル、アクティブフィルタ用チョークコイル、平滑チョークコイル、各種トランス、磁気シールド、電磁シールド材料などのノイズ対策部品、レーザ電源、加速器用パルスパワー磁性部品、モータ、発電機等に好適な高性能あるいは小型の磁性部品を実現することができる。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明を実施例にしたがって説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

##### (実施例1)

( $\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a$ ) bal.  $\text{Cu}_{0.7}\text{Nb}_{6.8}\text{Si}_{0.4}\text{B}_{9.2}$  (原子%) の合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅5mm厚さ $18\mu\text{m}$ のアモルファス合金薄帯を得た。このアモルファス合金薄帯を外径19mm、内径15mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。

作製した磁心を窒素ガス雰囲気の中熱処理炉に挿入し、図1に示す熱処理パターンで熱処理を行った。熱処理の際、合金磁心の磁路と垂直方向（合金薄帯の幅方向）、すなわち磁心の高さ方向に $280\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ の磁界を印加した。熱処理後の合金は結晶化しており、電子顕微鏡観察の結果組織のほとんどが粒径10から20nm程度の微細な体心立方構造の結晶粒からなっており結晶粒の割合は70%程度と見積もられた。結晶相のほとんどは体心立方構造であり、 $a=0.5$ 付近の組成では規則格子の存在が認められた。残部のマトリックスは主にアモルフ

ァス相であった。図2に  $a = 0.5$  の場合のX線回折パターンを示す。X線回折パターンからは体心立方構造の相を示す結晶ピークが認められ、規則格子の存在を示すピークも認められた。

次に、これらの合金磁心の直流B-Hループ、100kHzにおける交流比初透磁率 $\mu_{riac}$ 、20kHz、0.2Tにおける単位重量当たりの磁心損失 $P_{cm}$ を測定した。図3に飽和磁束密度 $B_s$ 、角形比 $B_r/B_s$ 、保磁力 $H_c$ 、100kHzにおける交流比初透磁率 $\mu_{riac}$ 、80℃、20kHz、0.2Tにおける磁心損失 $P_{cm}$ を示す。Co量 $a$ が0.2よりも大きく0.6よりも小さい組成において1.65T以上の高い $B_s$ を示し、かつ磁心損失 $P_{cm}$ は15W/kg以下の低い値を示す。特に高い $B_s$ は $0.3 \leq a \leq 0.55$ で得られる。

#### 【0016】

##### (実施例2)

表1に示す組成の合金溶湯をAr雰囲気中で単ロール法により急冷し、幅5mm厚さ18 $\mu$ mのアモルファス合金薄帯を得た。このアモルファス合金薄帯を外径19mm、内径15mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。この合金磁心を実施例1と同様な熱処理パターンで熱処理し磁気測定を行った。熱処理後の合金の組織中にはアモルファス母相中に粒径50nm以下の極微細な結晶粒が形成していた。主相はFeとCoを主に含む体心立方(bcc)相で、CuやAuを含む場合、X線では明確ではなく表には示していないが電子顕微鏡による電子線回折の結果CuやAuを含む粒径が10nm以下の面心立方(fcc)相も僅かに形成していることが確認された。表1に飽和磁束密度 $B_s$ 、角形比 $B_r/B_s$ 、80℃、20kHz、0.2Tにおける単位重量当たりの磁心損失 $P_{cm}$ を示す。比較のため本発明組成外の合金の磁気特性も示す。角形比 $B_r/B_s$ が10%以下の本発明合金は、特に低い磁心損失 $P_{cm}$ を示す。これに対して、本発明外の飽和磁束密度が1.65T以上のFe基合金は、本発明合金よりも $P_{cm}$ が大きく、高飽和磁束密度材料ではあるが磁心損失が大きく、本発明合金の方が優れた特性を示す。また、本発明外の磁心損失 $P_{cm}$ が低い合金材料は、 $B_s$ が低く、1.65Tを超える $B_s$ は得られない。

【0017】

【表1】

	No.	組 成 (原子%)	B <sub>s</sub> (T)	B <sub>r</sub> B <sub>s</sub> <sup>-1</sup> (%)	P <sub>cm</sub> (W/kg)	形成相
本 発 明 例	1	(Fe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>9</sub> Mn <sub>0.2</sub>	1.69	1	3.2	bcc + AM
	2	(Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.8</sub> Nb <sub>6.5</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>9</sub> Ni <sub>0.2</sub>	1.70	1	4.2	bcc + AM
	3	(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.9</sub> Nb <sub>6.5</sub> Si <sub>10.5</sub> B <sub>9</sub>	1.72	1	4.6	bcc + AM
	4	(Fe <sub>0.45</sub> Co <sub>0.55</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>1.1</sub> Zr <sub>6</sub> Si <sub>10.3</sub> B <sub>9</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>0.001</sub>	1.70	2	7.5	bcc + AM
	5	(Fe <sub>0.49</sub> Co <sub>0.51</sub> ) <sub>bal</sub> Hf <sub>6.5</sub> Si <sub>10.5</sub> B <sub>7</sub> Cr <sub>0.2</sub>	1.71	2	7.2	bcc + AM
	6	(Fe <sub>0.42</sub> Co <sub>0.58</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.5</sub> Hf <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>14</sub> Mn <sub>0.1</sub>	1.67	1	7.9	bcc + AM
	7	(Fe <sub>0.41</sub> Co <sub>0.59</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.7</sub> Zr <sub>6</sub> Mo <sub>1</sub> Si <sub>10.5</sub> B <sub>10</sub> Co <sub>0.2</sub>	1.65	1	14.6	bcc + AM
	8	(Fe <sub>0.79</sub> Co <sub>0.21</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>1.6</sub> Hf <sub>6</sub> V <sub>0.5</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>9</sub> P <sub>0.3</sub> W <sub>0.1</sub>	1.65	1	2.9	bcc + AM
	9	(Fe <sub>0.78</sub> Co <sub>0.22</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> Si <sub>10.2</sub> B <sub>8</sub>	1.66	2	3.0	bcc + AM
	10	(Fe <sub>0.79</sub> Co <sub>0.21</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.7</sub> Zr <sub>6.5</sub> Si <sub>11</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.01</sub>	1.65	1	2.9	bcc + AM
	11	(Fe <sub>0.55</sub> Co <sub>0.45</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.8</sub> Zr <sub>3</sub> Si <sub>10.3</sub> B <sub>6</sub> Sn <sub>0.2</sub>	1.73	1	7.4	bcc + AM
	12	(Fe <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.2</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>9</sub> Zr <sub>0.2</sub> Sn <sub>0.1</sub>	1.71	1	7.3	bcc + AM
	13	(Fe <sub>0.60</sub> Co <sub>0.40</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.4</sub> Nb <sub>6.8</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>9</sub> Ni <sub>0.5</sub> Ag <sub>0.1</sub>	1.72	1	7.6	bcc + AM
	14	(Fe <sub>0.61</sub> Co <sub>0.39</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>6.5</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>9</sub> In <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.01</sub>	1.75	5	8.4	bcc + AM
	15	(Fe <sub>0.65</sub> Co <sub>0.35</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.1</sub> Nb <sub>6.5</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>11</sub> Ni <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.2</sub>	1.75	1	8.2	bcc + AM
	16	(Fe <sub>0.65</sub> Co <sub>0.35</sub> ) <sub>bal</sub> Au <sub>0.1</sub> Nb <sub>6.5</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>10</sub> Pt <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.01</sub>	1.73	3	8.2	bcc + AM
	17	(Fe <sub>0.67</sub> Co <sub>0.33</sub> ) <sub>bal</sub> Au <sub>0.2</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>10.2</sub> B <sub>8.5</sub> Ga <sub>0.1</sub>	1.72	2	8.1	bcc + AM
	18	(Fe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>6.5</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>9</sub> Cr <sub>0.2</sub> Ru <sub>0.2</sub>	1.72	8	8.8	bcc + AM
	19	(Fe <sub>0.69</sub> Co <sub>0.31</sub> ) <sub>bal</sub> Hf <sub>6</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>10</sub> Al <sub>0.2</sub>	1.65	10	7.8	bcc + AM
	20	(Fe <sub>0.69</sub> Co <sub>0.31</sub> ) <sub>bal</sub> Zr <sub>6.5</sub> Si <sub>10.2</sub> B <sub>8.5</sub> V <sub>0.2</sub>	1.70	9	8.9	bcc + AM
	21	(Fe <sub>0.69</sub> Co <sub>0.31</sub> ) <sub>bal</sub> Zr <sub>7</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>6</sub>	1.74	5	8.5	bcc + AM
	22	(Fe <sub>0.68</sub> Co <sub>0.32</sub> ) <sub>bal</sub> Hf <sub>7</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>7</sub>	1.72	7	9.7	bcc + AM
	23	(Fe <sub>0.78</sub> Co <sub>0.22</sub> ) <sub>bal</sub> Ta <sub>7</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>10</sub>	1.66	10	8.8	bcc + AM
	24	(Fe <sub>0.67</sub> Co <sub>0.33</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>10</sub>	1.70	8	8.7	bcc + AM
	25	(Fe <sub>0.70</sub> Co <sub>0.30</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>6.8</sub> Si <sub>10.4</sub> B <sub>9.5</sub>	1.72	7	9.3	bcc + AM
	26	(Fe <sub>0.71</sub> Co <sub>0.29</sub> ) <sub>bal</sub> Zr <sub>7</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>6</sub> Ti <sub>0.2</sub>	1.76	8	9.8	bcc + AM
	27	(Fe <sub>0.60</sub> Co <sub>0.40</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>9</sub> Ni <sub>0.1</sub> W <sub>0.2</sub>	1.71	8	10.2	bcc + AM
	28	(Fe <sub>0.59</sub> Co <sub>0.41</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>10.05</sub> B <sub>9</sub> Sn <sub>0.1</sub>	1.72	9	9.8	bcc + AM
	29	(Fe <sub>0.58</sub> Co <sub>0.42</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>10.2</sub> B <sub>8.5</sub> Pt <sub>0.1</sub>	1.74	8	10.1	bcc + AM
	30	(Fe <sub>0.49</sub> Co <sub>0.51</sub> ) <sub>bal</sub> Zr <sub>7</sub> Si <sub>10.05</sub> B <sub>7</sub> Sc <sub>0.1</sub>	1.70	9	10.3	bcc + AM
	31	(Fe <sub>0.48</sub> Co <sub>0.52</sub> ) <sub>bal</sub> Nb <sub>7</sub> Si <sub>10.1</sub> B <sub>9</sub> Ni <sub>0.1</sub> Pd <sub>0.1</sub>	1.71	9	11.8	bcc + AM
	32	(Fe <sub>0.51</sub> Co <sub>0.49</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.1</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>10.2</sub> B <sub>10</sub> Ge <sub>0.2</sub>	1.70	8	8.9	bcc + AM
	33	(Fe <sub>0.54</sub> Co <sub>0.56</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.2</sub> Nb <sub>5</sub> Si <sub>10.2</sub> B <sub>10.5</sub> P <sub>0.5</sub>	1.65	9	12.5	bcc + AM
比	34	Fe <sub>bal</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>13.5</sub> B <sub>9</sub>	1.24	7	2.1	bcc + AM
	35	(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.6</sub> Nb <sub>2.6</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>9</sub>	1.52	1	4.7	bcc + AM
	36	(Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>0.8</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>9</sub>	1.54	1	6.8	bcc + AM
	37	Fe <sub>bal</sub> Zr <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> B <sub>8.5</sub>	1.64	56	18.1	bcc + AM

、幅 15 mm 厚さ 18  $\mu$  m のアモルファス合金薄帯を得た。ノズルは石英ノズルを使用した。使用したノズルを用いて、アモルファス合金薄帯を繰り返し作製し、規定の幅の薄帯製造が困難になるまでのノズル使用回数  $N$  を調べた。得られた結果を表 2 に示す。また、このアモルファス合金薄帯を外径 19 mm、内径 15 mm に巻回し、トロイダル磁心を作製した。この合金磁心を実施例 1 と同様な熱処理パターンで熱処理し磁気測定を行った。熱処理後の合金の組織中には粒径 50 nm 以下の極微細な結晶粒が形成していた。主相は Fe と Co を主に含む bcc 相で、Cu や Au を含む場合、X 線では明確ではなく表には示していないが電子顕微鏡による電子線回折の結果 Cu や Au を含む粒径が 10 nm 以下の fcc 相も僅かに形成していることが確認された。また、表 2 に飽和磁束密度  $B_s$ 、角形比  $B_r/B_s$ 、80  $^{\circ}$ C、20 kHz、0.2 T における単位重量当たりの磁心損失  $P_{cm}$  を示す。Si 量が 0.01 at % 以上ではノズル使用回数が増加し、量産性の点で好ましいが、Si 量が B 量以上になると  $B_s$  の著しい低下が起こり好ましくない。特に好ましい Si 量の範囲は、0.01 at % 以上 5 at % 以下である。この範囲でノズル寿命が延び、高  $B_s$  も維持されるため、特に好ましい結果が得られる。

【0019】

【表 2】

	No.	組 成 (原子%)	$B_s$ (T)	$B_r B_s^{-1}$ (%)	$P_{cm}$ (W/kg)	ノズル使用回数 N	形成相
本 発 明 例	44	$(Fe_{0.61}Co_{0.39})_{bal}Cu_{0.8}Nb_7Si_{0.005}B_9$	1.72	1	4.6	1	bcc + AM
	45	$(Fe_{0.61}Co_{0.39})_{bal}Cu_{0.8}Nb_7Si_{0.1}B_9$	1.72	1	4.4	3	bcc + AM
	46	$(Fe_{0.61}Co_{0.39})_{bal}Cu_{0.8}Nb_7Si_{0.2}B_9$	1.71	1	4.2	4	bcc + AM
	47	$(Fe_{0.61}Co_{0.39})_{bal}Cu_{0.8}Nb_7Si_{0.5}B_9$	1.70	1	4.0	5	bcc + AM
	48	$(Fe_{0.61}Co_{0.39})_{bal}Cu_{0.8}Nb_7Si_{1.1}B_9$	1.68	1	3.8	6	bcc + AM
	49	$(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{bal}Nb_7Si_2B_7$	1.67	4	9.8	6	bcc + AM
	50	$(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{bal}Nb_7Si_3B_7$	1.65	4	9.7	6	bcc + AM
	51	$(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{bal}Nb_{6.5}Si_4B_7$	1.65	5	10.6	6	bcc + AM
	52	$(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{bal}Nb_7Si_{0.01}B_9$	1.75	6	9.7	3	bcc + AM
	53	$(Fe_{0.65}Co_{0.35})_{bal}Nb_{7.1}Si_{0.05}B_9$	1.74	6	9.6	3	bcc + AM
	54	$(Fe_{0.67}Co_{0.33})_{bal}Au_{0.3}Nb_{6.8}Si_5B_8$	1.66	7	9.8	5	bcc + AM
	55	$(Fe_{0.68}Co_{0.32})_{bal}Ta_{5.3}Si_{4.5}B_7$	1.68	9	10.8	6	bcc + AM
	56	$(Fe_{0.69}Co_{0.31})_{bal}Ta_{5.2}Si_{4.3}B_8$	1.65	9	11.5	5	bcc + AM
	57	$(Fe_{0.69}Co_{0.31})_{bal}Ta_{5.8}Si_{4.1}Ba_1$	1.65	10	11.9	5	bcc + AM
比 較 例	58	$(Fe_{0.82}Co_{0.18})_{bal}Nb_7B_9$	1.64	14	16.1	1	bcc + AM
	59	$(Fe_{0.67}Co_{0.33})_{bal}Cu_{0.7}Nb_{2.7}Si_{9.5}B_9$	1.56	2	6.1	5	bcc + AM
	60	$Fe_{bal}Zr_7B_6$	1.65	9	15.9	1	bcc + AM
	61	$Fe_{bal}Cu_1Nb_3Si_{1.4}B_9$	1.20	4	2.8	7	bcc + AM
	62	$Fe_{bal}Cu_{1.2}Nb_7B_{9.5}$	1.52	8	5.8	1	bcc + AM

bcc: 体心立方晶 AM: アモルファス

## 【0020】

## (実施例 4)

$(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{bal}Cu_{1.2}Nb_{6.8}Si_{1.1}B_{9.1}$  (原子%) の合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅 20 mm 厚さ 20  $\mu m$  のアモルファス合金薄帯を得た。このアモルファス合金薄帯を巻回し、トロイダル磁心を作製した。

作製した磁心を窒素ガス雰囲気の中熱処理炉に挿入し、図 1 に示す熱処理パターンで熱処理を行った。熱処理の際、合金磁心の磁路と垂直方向 (合金薄帯の幅方向)、すなわち磁心の高さ方向に 280 kA m<sup>-1</sup> の磁界を印加した。熱処理後の合金は結晶化しており、電子顕微鏡観察の結果組織のほとんどが粒径 10 から 20 nm 程度の微細な体心立方構造の結晶粒からなっており結晶粒の割合は 70 % 程度と見積もられた。結晶相のほとんどは体心立方構造であった。残部のマトリックスは主にアモルファス相であった。飽和磁束密度  $B_s$  は 1.70 T、80 °C、20 kHz、0.2 T における単位重量当たりの磁心損失  $P_{cm}$  は 4.2 W / kg であった。この磁心を用いてインバータ用トランスを作製し、20 kHz で動作するインバータ電源のパワートランスに使用し温度上昇  $\Delta T$  を測定した。



表 3 に結果を示す。比較のために従来の飽和磁束密度が 1.7 T のナノ結晶 FeZrB 合金を用いたトランスの結果も示す。本発明合金を用いたトランスの温度上昇  $\Delta T$  は、従来の  $B_s$  が同一の 1.7 T を示すナノ結晶合金を用いたトランスよりも小さく優れている。

【0021】

【表 3】

合 金 (at%)	$\Delta T$ (°C)
(Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>1.2</sub> Nb <sub>6.8</sub> Si <sub>0.9</sub> B <sub>9</sub> . (本発明例)	36
Fe <sub>bal</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>2.2</sub> (比較例)	40

【0022】

(実施例 5)

(Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>bal</sub>.Cu<sub>1.1</sub>Nb<sub>6.8</sub>Si<sub>0.5</sub>B<sub>9.2</sub> (原子%) の合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅 20 mm 厚さ 20  $\mu$ m のアモルファス合金薄帯を得た。このアモルファス合金薄帯を外径 35 mm、内径 25 mm に巻回し、トロイダル磁心を作製した。

作製した磁心を窒素ガス雰囲気の中熱処理炉に挿入し、図 1 に示す熱処理パターンで熱処理を行った。熱処理の際、合金磁心の磁路と垂直方向（合金薄帯の幅方向）、すなわち磁心の高さ方向に 280 kA m<sup>-1</sup> の磁界を印加した。熱処理後の合金は結晶化しており、電子顕微鏡観察の結果組織のほとんどが粒径 8 nm 程度の微細な体心立方構造の結晶粒からなっており結晶粒の割合は 68% 程度と見積もられた。結晶相のほとんどは体心立方構造であった。残部のマトリックスは主にアモルファス相であった。飽和磁束密度  $B_s$  は 1.70 T、80 °C、20 kHz、0.2 T における単位重量当たりの磁心損失  $P_{cm}$  は 4.5 W/kg であった。この磁心にギャップを形成しスイッチング電源用のチョークコイルを作製した。この磁心を 20 kHz で動作するスイッチング電源の平滑チョークコイルに使用した。表 4 に温度上昇  $\Delta T$  を示す。比較のために従来の  $B_s$  が 1.7 T の

ナノ結晶 F e Z r B 合金を用いたチョークコイルの特性も示す。同一サイズで比較した場合本発明チョークコイルは温度上昇  $\Delta T$  が小さく優れている。

【 0 0 2 3 】

【表 4】

合 金 (原子%)	$\Delta T$ (°C)
(Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> ) <sub>bal</sub> Cu <sub>1.1</sub> Nb <sub>6.8</sub> Si <sub>0.5</sub> B <sub>9.2</sub> (本発明例)	38
Fe <sub>bal</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>2.2</sub> (比較例)	42

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、大電流用の各種リアクトル、アクティブフィルタ用チョークコイル、平滑チョークコイル、各種トランス、電磁シールド材料などのノイズ対策部品、レーザ電源、加速器用パルスパワー磁性部品、モータ、発電機等に用いられる高飽和磁束密度で特に低い磁心損失を示す高飽和磁束密度低損失磁性合金およびそれを用いた高性能磁性部品を実現することができるため、その効果は著しいものがある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係わる熱処理パターンの一例を示した図である。

【図 2】

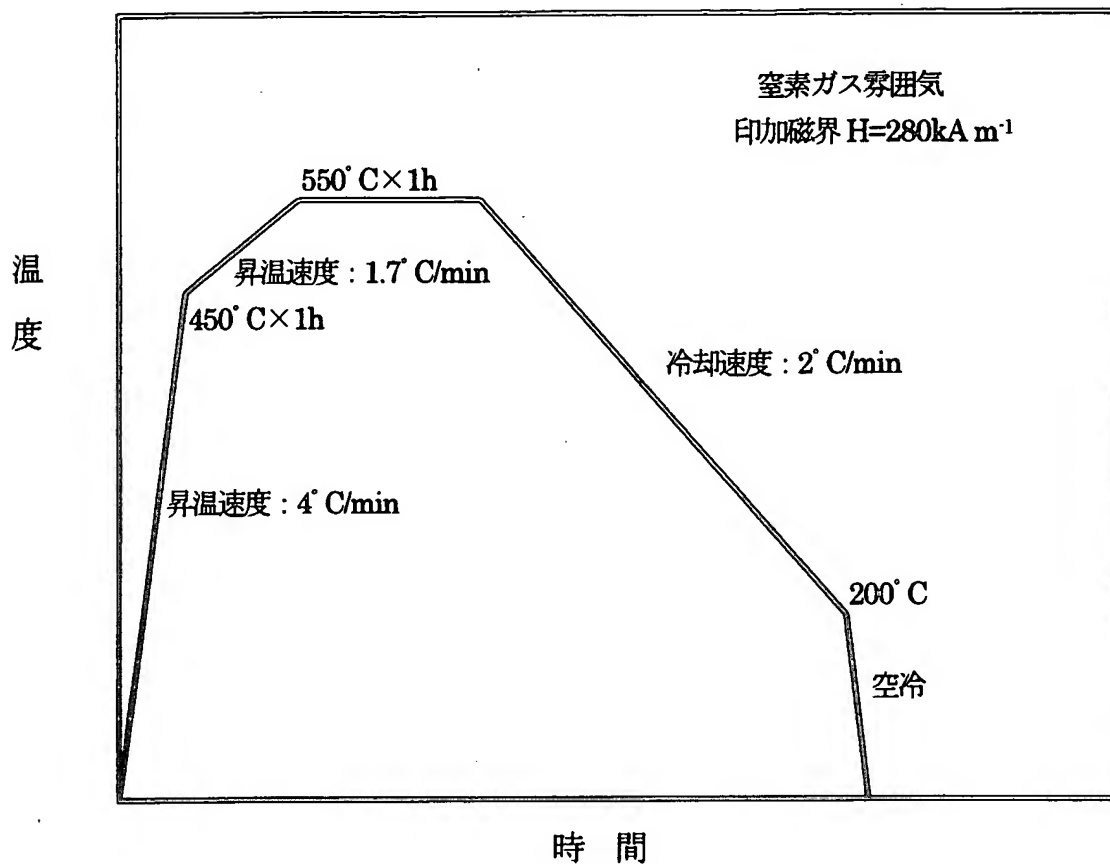
本発明に係わる合金の X 線回折パターンの一例を示した図である。

【図 3】

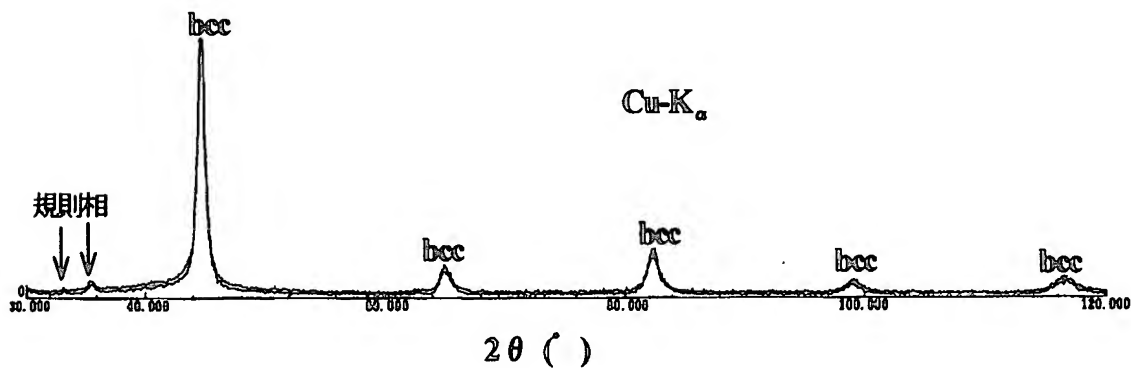
本発明に係わる合金の磁気特性の C o 量依存性の一例を示した図である。

【書類名】 図面

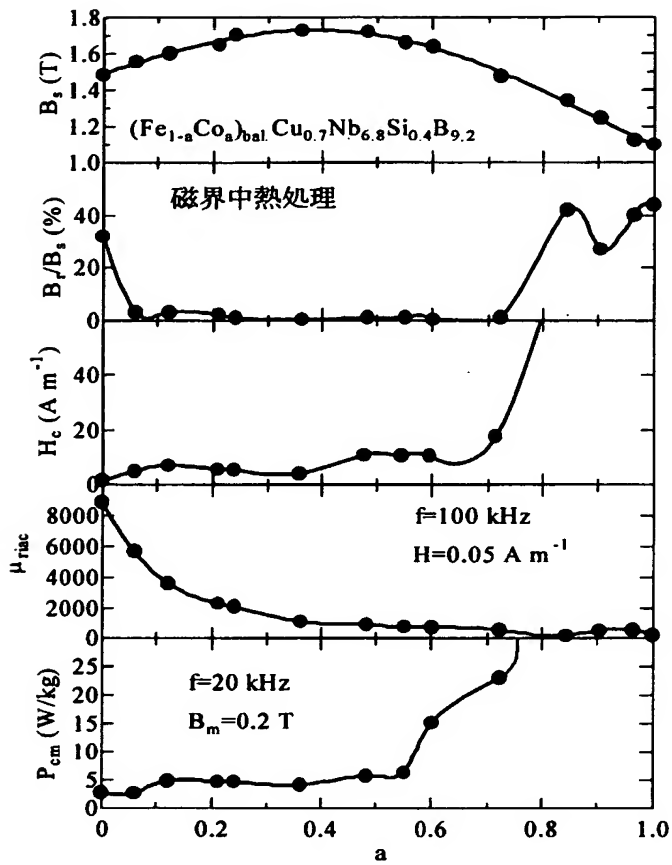
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大電流用の各種リアクトル、各種トランス、ノイズ対策部品、レーザー電源、加速器用パルスパワー磁性部品、モータ、発電機等に用いられる高飽和磁束密度で特に低い磁心損失を示す高飽和磁束密度低損失磁性合金を実現する。

【構成】 一般式： $(\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a)_{100-y-c}\text{M}'_y\text{X}'_c$ （原子％）で表され、式中、 $\text{M}'$  は V, Ti, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta および W から選ばれた少なくとも一種の元素、 $\text{X}'$  は Si および B を示し、かつ Si 含有量（原子％）は B 含有量（原子％）よりも少なく、 $a, y$  および  $c$  はそれぞれ  $0.2 < a < 0.6$ 、 $5 \leq y \leq 15$ 、 $2 \leq c \leq 15$  を満足する組成であり、組織の一部または全部が粒径 50 nm 以下の結晶粒からなり、飽和磁束密度が 1.65 T 以上、80℃、20 kHz、0.2 T における磁心損失が 15 W/kg 以下である高飽和磁束密度低損失磁性合金である。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 9 2 9 1
受付番号	5 0 3 0 0 0 6 8 3 5 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 1 月 17 日
-------	------------------

次頁無

特願 2003-009291

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏名

日立金属株式会社